

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

# 2  
8-20-01  
Muesel

JCS31 U.S. PTO  
09/767154  
01/23/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年 9月 6日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-270300

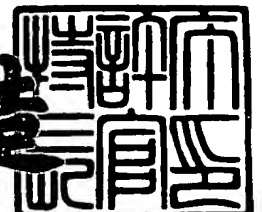
出 願 人  
Applicant (s): 株式会社ヒューモラボトリー

Takahashi et al.  
Filed January 23, 2001  
2000年12月15日

31721-169084

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3103941

【書類名】 特許願

【整理番号】 00906P04HM

【提出日】 平成12年 9月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 29/16  
C30B 29/18

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県浜松市名塚町 2 6 6 番合同宿舍名塚住宅 1 棟 5 0  
5 号

【氏名】 高橋 直行

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県浜松市中沢町 7 8 番 9 号イトーピア中沢 6 0 5 号

【氏名】 中村 高遠

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県引佐郡細江町テクノランド 7 0 0 0 番 5 7 号 株  
式会社ヒューモラトリー浜松工場内

【氏名】 野中 智

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県引佐郡細江町テクノランド 7 0 0 0 番 5 7 号 株  
式会社ヒューモラトリー浜松工場内

【氏名】 屋木 博己

【発明者】

【住所又は居所】 東京都杉並区西荻北 5 丁目 1 9 番 1 1 号 株式会社ヒュ  
ーモラトリー本社内

【氏名】 神力 洋一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都杉並区西荻北 5 丁目 1 9 番 1 1 号 株式会社ヒュ  
ーモラトリー本社内

【氏名】 玉貫 勝美

【特許出願人】

【識別番号】 592081117

【住所又は居所】 東京都杉並区西荻北 5 - 1 9 - 1 1

【氏名又は名称】 株式会社ヒューモラボラトリー

【代理人】

【識別番号】 100075144

【住所又は居所】 東京都新宿区歌舞伎町 2 丁目 4 5 番 7 号 大喜ビル 4 階

【弁理士】

【氏名又は名称】 井ノ口 壽

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053017

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9301008

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水晶薄膜およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランおよびテトラブトキシシランの群から選択された一種または複数種の珪素アルコキシドを大気圧下で基板上に成長させてなる水晶薄膜。

【請求項 2】 請求項 1 において、水晶薄膜が、水晶エピタキシャル薄膜である請求項 1 に記載の水晶薄膜。

【請求項 3】 テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランおよびテトラブトキシシランの群から選択された一種または複数種の珪素アルコキシドを珪素源とし、この珪素源を大気下において気化し、基板上に導入する工程と、導入された珪素源を酸素と反応させて基板上に水晶を堆積させる工程とを含むことを特徴とする水晶エピタキシャル薄膜の製造方法。

【請求項 4】 請求項 3 において、珪素源を触媒の存在下で酸素と反応させて反応を促進するようにした請求項 3 に記載の水晶エピタキシャル薄膜の製造方法。

【請求項 5】 請求項 4 において、前記触媒は塩化水素である水晶エピタキシャル薄膜の製造方法。

【請求項 6】 請求項 3 において、基板上にバッファ層を設け、このバッファ層上に水晶エピタキシャル薄膜を成長させるようにした請求項 3 に記載の水晶エピタキシャル薄膜の製造方法。

【請求項 7】 請求項 3 において、基板上に堆積される水晶エピタキシャル薄膜の堆積厚が単位時間当たり約 3  $\mu$ m である請求項 3 に記載の水晶エピタキシャル薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発振子、振動子、高周波フィルタ用表面弾性波素子、光導波路、半導体基板等に用いる水晶薄膜およびその製造方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

水晶薄膜は発振子、振動子、高周波フィルタ用表面弾性波素子、光導波路等に広く用いられ、産業上非常に重要な材料である。それらの作製法としては、水熱合成法で得られる水晶単結晶を研磨し薄膜化する方法、あるいはゾルゲル法、プラズマ化学的気相堆積（CVD）法、スパッタ法、レーザアブレーション法により直接水晶薄膜を作製する方法がある。

## 【 0 0 0 3 】

近年、単結晶水晶の薄膜化技術として、特開平 8 - 1 5 7 2 9 7 号、特開平 8 - 2 2 5 3 9 8 号、特開平 8 - 2 6 8 7 1 8 号、特開平 8 - 9 1 9 7 7 号および特開平 9 - 3 1 5 8 9 7 号等に多くの報告がなされている。

## 【 0 0 0 4 】

これらの研究において、水晶単結晶薄膜は、珪素のアルコキシドを原料とするゾルゲル法や、プラズマ CVD 法やスパッタ法などにより作製されている。ゾルゲル法では、原料溶液へのアルコール、水、アミンの添加、還流、基板へのコーティング、乾燥、熱処理等の多くの複雑な工程が必要である。また、プラズマ CVD 法、スパッタ法、レーザアブレーション法は、大がかりな装置を必要とする。例えば、レーザアブレーション法は、超高真空下に置かれた焼結体ターゲットに紫外線レーザパルス光を照射してプラズマ状に蒸発させ、基板結晶上に薄膜を成長させるものであって、高減圧が可能な真空装置、エキシマレーザおよび焼結体が必要である。また、基板上に形成された水晶薄膜の成長速度も  $0.25 \mu\text{m/h}$  と、かなり小さいものであった。

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明が解決しようとする課題】

ゾルゲル法は、作製工程が多く複雑であり、工業的な生産に不向きである。レーザアブレーション法は、真空装置など高価な装置と、ターゲットとして高純度の二酸化珪素などの高価な原料を必要とし、また、結晶成長速度が遅いなどの問題点があり、デバイスの工業的な生産には不向きである。

## 【 0 0 0 6 】

これに対して、発明者らは、真空装置を用いない大気圧下で、珪酸エチルと酸素との反応により基板上にエピタキシャル成長をさせる、大気圧気相エピタキシャル成長法（AP-VPE）を用いて、発振子、振動子、高周波フィルタ用表面弾性波素器、光導波路、半導体基板等に用いることができる有用な水晶薄膜を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 7 】

## 【課題を解決するための手段】

発明者らは、真空装置を用いない大気圧下で、安価な珪素のアルコキシド原料と酸素との反応により、基板上にエピタキシャル成長をさせる、大気圧気相エピタキシャル成長法（AP-VPE）を用いて、水晶薄膜を作製する方法を見いだした。

## 【 0 0 0 8 】

また、本発明の上記の水晶エピタキシャル薄膜製造方法は、大気圧下において、珪素のアルコキシドを気化し、基板上に導入する工程と、導入された珪素のアルコキシドを酸素と反応させて基板上に水晶を堆積させる工程を含むことを特徴とする。

## 【 0 0 0 9 】

さらに、本発明の上記の水晶エピタキシャル薄膜製造方法は、珪素アルコキシドと酸素の反応促進剤、例えば塩化水素を供給することを特徴とする。また、基板上にバッファ層を設ける工程を行い、ついでこのバッファ層の上に水晶エピタキシャル薄膜を成長させることを特徴とするものである。

## 【 0 0 1 0 】

さらに、本発明の上記の水晶エピタキシャル薄膜製造方法は、基板上への単位時間当たりの堆積厚が  $3\ \mu\text{m}$  と速い成長速度を有することを特徴とする。

## 【 0 0 1 1 】

上記の方法において、酸素と反応し水晶の生成に使用可能な珪素のアルコキシドには、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランおよびテトラブトキシシランなどが挙げられる。また、珪素のアルコキシドと反応して、水晶を生成するための酸素ガスは、酸素ほかオゾン、一酸化二窒素、

水等が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

本発明の大気圧下でのエピタキシャル成長は、原料として珪素のアルコキシドを用い、これを加熱により蒸発させ、窒素などのキャリアガスで基板上へ輸送し、基板上で酸素ガスと反応させることにより水晶薄膜としたものである。珪素のアルコキシドの加熱源としては、高周波誘導加熱ヒータや抵抗加熱ヒータなどのヒータを用いることができる。

【 0 0 1 3 】

本発明では、原料である珪素のアルコキシドを加熱することにより、その一部を気相として成長部に供給するが、供給量は加熱温度とキャリアガス流量により調節することができる。一般に加熱温度は、珪素のアルコキシドの蒸気圧を考慮し、25～120℃程度である。

【 0 0 1 4 】

また、原料の一部を成長部に供給するためにキャリアガスとしては、不活性なガスであればよく、窒素、アルゴン、ヘリウムなどを用いることができるが、窒素が安価という点で好ましいものである。

【 0 0 1 5 】

珪素原料としては、レーザアブレーション法のターゲットとして用いるような高純度（例えば3Nや5N）である必要はなく、99.5%程度の純度があれば充分であるが、純度が高ければ高いほど結晶性や結晶品位を向上させることができる。

【 0 0 1 6 】

一方、珪素のアルコキシドと反応し水晶を形成するための酸素は、ガスとしてキャリアガスとともに成長部に供給する。供給する酸素の量が多いと、得られる水晶薄膜の成長速度が速く、結晶性も向上する傾向を示し、逆に酸素の量が少ない場合にはその逆となる傾向を示す。これは、珪素のアルコキシドと酸素から水晶が得られる反応の平衡定数が小さいことに起因すると考えられる。したがって、供給する酸素の量は珪素のアルコキシドに対して、過剰に供給することが好ま

しく、この量を酸素分圧として表せば、蒸発させる珪素のアルコキシドの量により異なるが、一般に0.1～0.3 atm 程度の量となる。また、珪素のアルコキシドと酸素の反応に塩化水素（HCL）を供給することで水晶の成長速度が増加する。これは、珪素のアルコキシドと酸素の反応において、塩化水素が触媒的効果をもたらしていると考えられる。この量を酸素分圧として表せば、蒸発させる珪素のアルコキシドの量により異なるが、一般に0.001～0.003 atm 程度の量となる。

## 【0017】

本発明で使用される基板としては、サファイア、シリコン、GaAsなどが挙げられる。これらの基板は加熱され、一定の成長温度に保たれる。また、原料ガスの流れに対する基板の向きは、原料ガスの流れに平行であっても、垂直であってもよく、さらにある角度をもって配置されていてもよい。

## 【0018】

また、基板上への水晶のエピタキシャル成長は、基板に直接成長させてもよいが、基板上にバッファ層を設け、この上にさらに水晶のエピタキシャル層を成長させることにより、エピタキシャル層の結晶性が良くなる。

## 【0019】

このようなバッファ層は、例えば、比較的低温で基板上にアモルファス水晶を成長させた後、アニールして得ることができる。また、他の物質、例えば水晶と同じ六方晶であるGaN, ZnOなどを前もってサファイア基板上に形成することによっても得ることができる。バッファ層は、格子不整合差の緩和に寄与するものである。

## 【0020】

実際、サファイア基板上に、550°Cで水晶を堆積させてアニールして得た50nmのアモルファス水晶のバッファ層を設けた場合に、エピタキシャル層の結晶性の程度を示すX線回折ピークから求められる半値幅（FWHM）が、1.0分となり、バッファ層を設けない場合の同条件で成長させたもののFWHMは約10.0分であったことから、両者を比較することによりバッファ層を設けた場合に水晶エピタキシャル層の結晶性が向上していることがわかる。なお、FW



HMはこの値が小さいほどシャープなピークであり、結晶性が良いことを示すものである。

### 【 0 0 2 1 】

このように、バッファ層の存在によりさらに結晶性が良くなる理由としては、(1) 格子不整合度の緩和、(2) 熱膨張係数差によるクラックの抑制、(3) 成長初期過程における横方向(基板方向)成長の促進など種々の理由が考えられるが、実験の結果からバッファ層の厚さとしては、25～80 nm程度が好ましいことがわかった。

### 【 0 0 2 2 】

次に、本発明の大気圧下でのエピタキシャル成長の一例として、キャリアガスに窒素を用いた場合について以下に説明する。本発明で用いた気相エピタキシャル成長装置は、縦形の石英反応器である。図1に示すように、反応装置1は原料供給部2と成長部3とからなり、それぞれの温度に保持されている。原料供給部は250～1200℃の間(700℃の場合を図示)に加熱され、ここで珪素原料の珪素のアルコキシドをバブラー4(気化器)からその一部を気化し、これは左側から供給される窒素により成長部に運ばれる。一方、水晶を形成するための酸素と、反応を促進させる塩化水素(触媒)は所定の分圧をもって、窒素とともに装置内の成長部に導入される。

### 【 0 0 2 3 】

成長部は、通常、水晶の成長温度である550～850℃の間に加熱され、基板5となるサファイアも同温度で保持されている。そして、成長部に供給された珪酸エチルと酸素が、塩化水素の触媒効果により効率よく反応し、水晶を生じサファイア(0001)表面上に吸着、成長し、エピタキシャル層を形成する。装置の下方から導入される窒素は(1)成長部に滞流を作り反応を促進する、(2)所定の排気口にガスを誘導するためのものであり、装置内の全圧力は大気圧に保たれる。反応後に生じるエタン、二酸化炭素、水や、未反応のテトラエトキシラン、酸素はキャリアガスの窒素とともに排気口より排出される。なお、図中のロッド6は石英の棒で、サファイア基板をその上に乗せて出し入れするためのものである。典型的な反応条件を表1に示す。なお、表中の「SCCM」は「Standard

cubic centimeter per minute」のことである。

【0024】

【表1】

テトラエトキシシラン分圧	$3.3 \times 10^{-3} \text{atm}$
酸素分圧	$3.3 \times 10^{-1} \text{atm}$
塩化水素	$1.67 \times 10^{-3} \text{atm}$
全圧	1atm
全流量	800sccm
基板	サファイア(0001)
成長温度	550～850℃

エピタキシャル層の成長速度は、温度とともに増加し、最大  $3 \mu\text{m/h}$  の成長速度が得られた。この成長速度は通常のレーザアブレーション法などによる成長速度である  $0.25 \mu\text{m/h}$  程度に比べて、12倍ほど大きな成長速度が得られている。

【0025】

また、このようにして得られた本発明の水晶薄膜エピタキシャル層は、不純物を含まず、高い結晶性を有するものであった。したがって、得られた薄膜は、発振子、振動子、高周波フィルタ用表面弾性波素子、光導波路、半導体基板等に用いることができる。

【0026】

【実施例】

本発明を実地例により詳細に説明する。

【0027】

(実施例1)

図1に示す装置で、図1の上中央から酸素(純度99.9%以上)を流量200sccmおよび窒素ガス(99.9%以上)を流量20sccmで流し、また、バブラー中のテトラエトキシシラン(純度99.5%)を、70℃に加熱するとともに、図1の左側から窒素ガスを流量95sccmで流した。また、図1の右側から窒

素で 5 % に希釈された塩化水素ガスを 2 0 sccm で流した。さらに図 1 の下方から窒素ガスを 2 8 0 sccm で流した。これらの流量と希釈窒素ガスを加えて、全量を 8 0 0 sccm にし、全圧を 1 atm に調整した。このときの、酸素分圧は  $3.3 \times 10^{-1}$  atm であり、テトラエトキシシランの分圧は  $3.3 \times 10^{-3}$  atm であった。基板にはサファイア (0001) (格子不整合度 3.3 %) を用い、基板の温度を 550 ~ 850 °C に設定して、厚さ 3  $\mu$ m の水晶エピタキシー薄膜を得た。得られた薄膜について、2 結晶 X 線回折 (DC-XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM) および反射型赤外線分光装置を用いて赤外線吸収特性を測定することで評価した。

## 【 0 0 2 8 】

次に実施例 1 で得られた水晶エピタキシャル層について説明する。まず、本研究で得られた水晶エピタキシャル層の一例として、成長温度を 800 °C とした場合の、X 線回折 (XRD) の結果を図 2 に示す。測定は「RIGAKU RINT 2000」を用いて行い、測定条件は表 2 に示すとおりである。

## 【 0 0 2 9 】

【表 2】

X 線	Cu <sub>K<math>\alpha</math>1</sub>	30kV	20mA
走査軸	2 $\theta$ / $\theta$		
受光スリット	0.3mm		
走査範囲	35 ~ 55°		
スキャンスピード	1° / min		

図 2 に示す X 線回折プロファイルによれば、六方晶水晶相 (0003) に対する強い回折ピークが 2  $\theta$  = 50.6° にあり、成長した層は六方晶系の構造を有していることがわかる。2  $\theta$  = 41.8° に見られるピークは、サファイア基板 (0006) の回折ピークである。

## 【 0 0 3 0 】

また、エピタキシャル膜では基板表面が特定の成長面が配向するので、ある特定面のみのピークが強く表れる。本発明ではサファイア (0001) 基板上に六方晶

構造を有する水晶を成長させているので、水晶 (000x) のピークが強く表れることが期待され、現実には水晶 (0003) のピークが強く表れていることから、得られた水晶薄膜は、c 軸配向のエピタキシャル成長を示すことがわかる。

#### 【0031】

次に、各温度で成長した水晶相 (0003) の 2 結晶 X 線回折のピークより半値幅 (FWHM) を求め、各成長温度に対してプロットした結果を図 3 に示した。図 3 によれば、結晶性の程度を示す半値幅 (FWHM) は成長温度の増加とともに減少した。実施例 1 では  $850^{\circ}\text{C}$  において 10.0 分という値であり、結晶性の優れた水晶薄膜が作製できたことがわかる。

#### 【0032】

また、各成長温度における成長速度を走査型電子顕微鏡 (SEM) の断面写真の膜厚から算出し、図 4 に示した。測定には「SHIMADZU SUPERSCAN-220」を用いた。図 4 によれば、成長温度  $600^{\circ}\text{C}$  から結晶化し始め、 $850^{\circ}\text{C}$  で  $3\mu\text{m}$  の値を示した。温度の逆数と成長速度をプロットし、このグラフの傾きから活性化エネルギー求めたところ  $16.7\text{kcal/mol}$  となった。一般に、テトラエトキシシランのみの熱分解やテトラエトキシシランと酸素の反応による二酸化珪素薄膜 (絶縁膜) の作製は  $1000^{\circ}\text{C}$  以上での高温でのみ可能であり、その温度以下では  $\text{SiO}_2$  が基板上に堆積しないことが報告されている。また、その活性化エネルギーは  $190\text{kcal/mol}$  (テトラエトキシシランのみの熱分解)、 $230\text{kcal/mol}$  (珪酸エチルと酸素の反応) と非常に大きい。この結果より、テトラエトキシシラン-酸素-塩化水素-窒素系による水晶薄膜の作製において、HCL は反応を促進させる触媒的效果をもたらしていると考えられる。

#### 【0033】

以上のことから、珪素原料としてテトラエトキシシラン-酸素-塩化水素-窒素系により結晶性の優れた水晶エピタキシャル薄膜が、従来の方法よりも低温で得られることがわかった。

#### 【0034】

次に、得られた水晶エピタキシャル層の吸収測定を調べるために、赤外線 ( $2000\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ) を照射し、赤外線吸収特性を評価した。測定には、「

SHIMADZU FTIR-8700」を用いた。図 5 に作製した水晶薄膜の I R 吸収スペクトルを示す。水晶薄膜中に水酸基（OH 基）を示す波数  $3585\text{ cm}^{-1}$  の吸収が見られるが、このスペクトルは、これまで報告されている水晶の単結晶の赤外線吸収スペクトルとほぼ同様であることから、結晶性、光学特性の優れた水晶エピタキシャル薄膜を得られることがわかった。

## 【 0 0 3 5 】

## （実地例 2）

水晶エピタキシャル成長層を形成する前に、基板上に種々の厚さのバッファ層を設け、バッファ層の効果を調べた。バッファ層は、 $550^{\circ}\text{C}$  で水晶を堆積させ、アニールすることにより作製し、その上に水晶エピタキシャル層を成長させた。得られたエピタキシャル層について DC-XRD を測定し、FWHM を求めた。結果を図 6 に示した。図 6 によれば、水晶エピタキシャル薄膜の結晶性は、バッファ層の厚さにより変化し、 $25\text{ nm}$  程度のとき最も結晶性が良いことがわかる。なお、結晶性が良いものは、I R 吸収スペクトルにおいて水酸基（OH 基）を示す波数  $3585\text{ cm}^{-1}$  の吸収の減少が見られた。

## 【 0 0 3 6 】

## 【発明の効果】

本発明により、珪素源として珪素のアルコキシド（テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランおよびテトラブトキシシランなど）を用い、真空装置を使わない簡便な方法により、発振子、振動子、高周波フィルタ用表面弾性波素子、光導波路に有用な水晶エピタキシャル薄膜を提供することができた。

## 【 0 0 3 7 】

また、本発明の水晶エピタキシャル薄膜を製造するための方法は、珪素のアルコキシドを原料とする大気圧気相エピタキシャル成長法であり、この方法は、従来薄膜が得られていたレーザアブレーション法やスパッタ法に比べ、（１）大気圧下で行うことができ、高価な真空装置が不要であり、大がかりな装置は必要としない、（２）薄膜の成長速度が極めて大きく、量産性にも優れる、（３）高純度の原料は必要なく、簡単かつ安価にできる、（４）しかも、結晶性に優れ、高

純度で光学特性のよい薄膜が得られるなどの種々の特徴を示すものである。したがって、この方法は水晶単結晶薄膜の作製に極めて有用な方法である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明による水晶薄膜のエピタキシャル成長を行うための装置の略図である。

【図 2】

テトラエトキシシラン-酸素-塩化水素-窒素系により作製した水晶エピタキシャル成長層の 2 結晶 X 線回折 (DC-XRD) のスペクトル図である。

【図 3】

エピタキシャル成長温度と半値幅 (FWHM) との関係を示すグラフである。

【図 4】

エピタキシャル成長温度と、エピタキシャル層の成長速度との関係を示すグラフである。

【図 5】

テトラエトキシシラン-酸素-塩化水素-窒素系により作製した水晶薄膜の赤外光吸収スペクトルを示す図である。

【図 6】

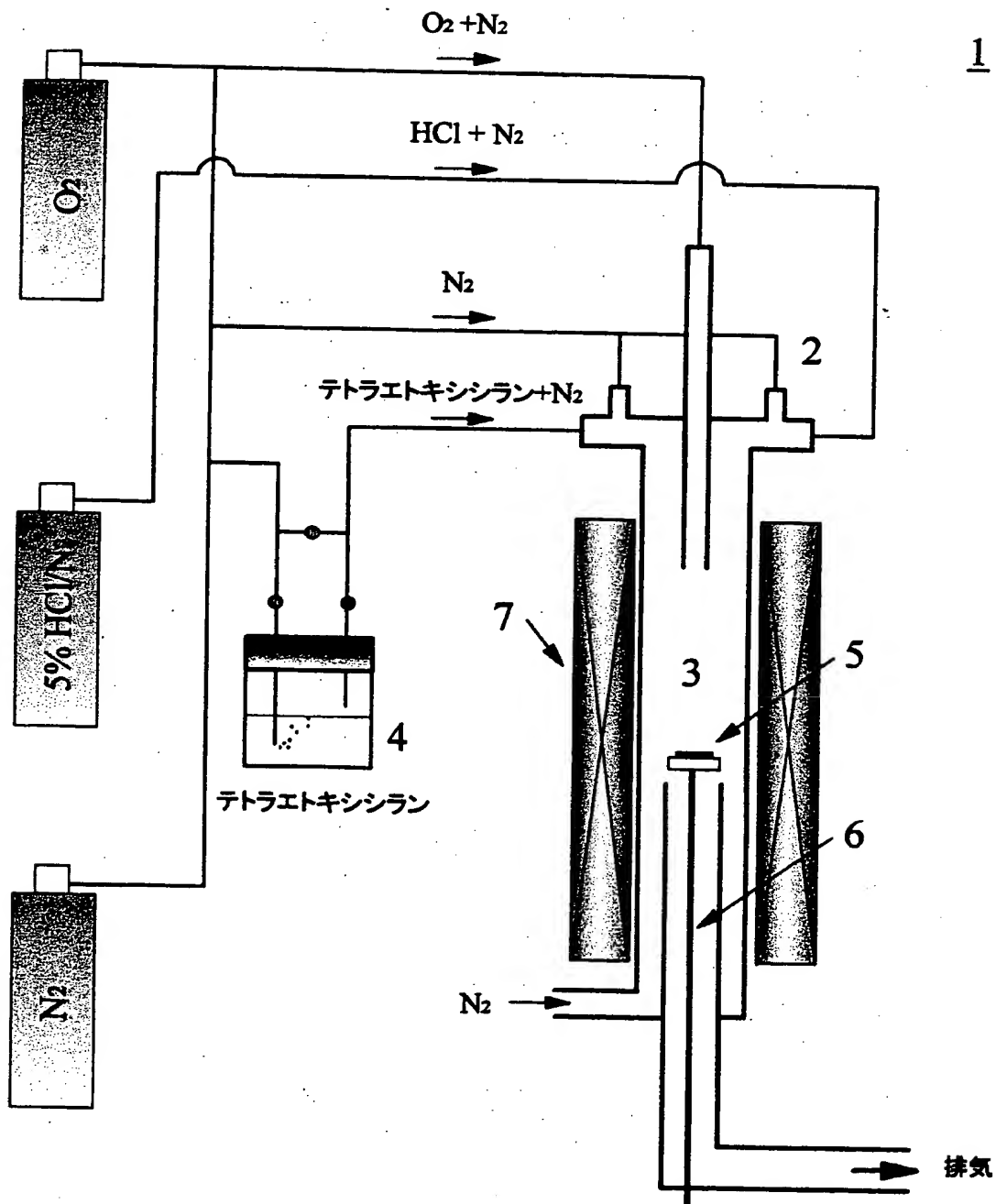
バッファ層の厚さと、半値幅 (FWHM) との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

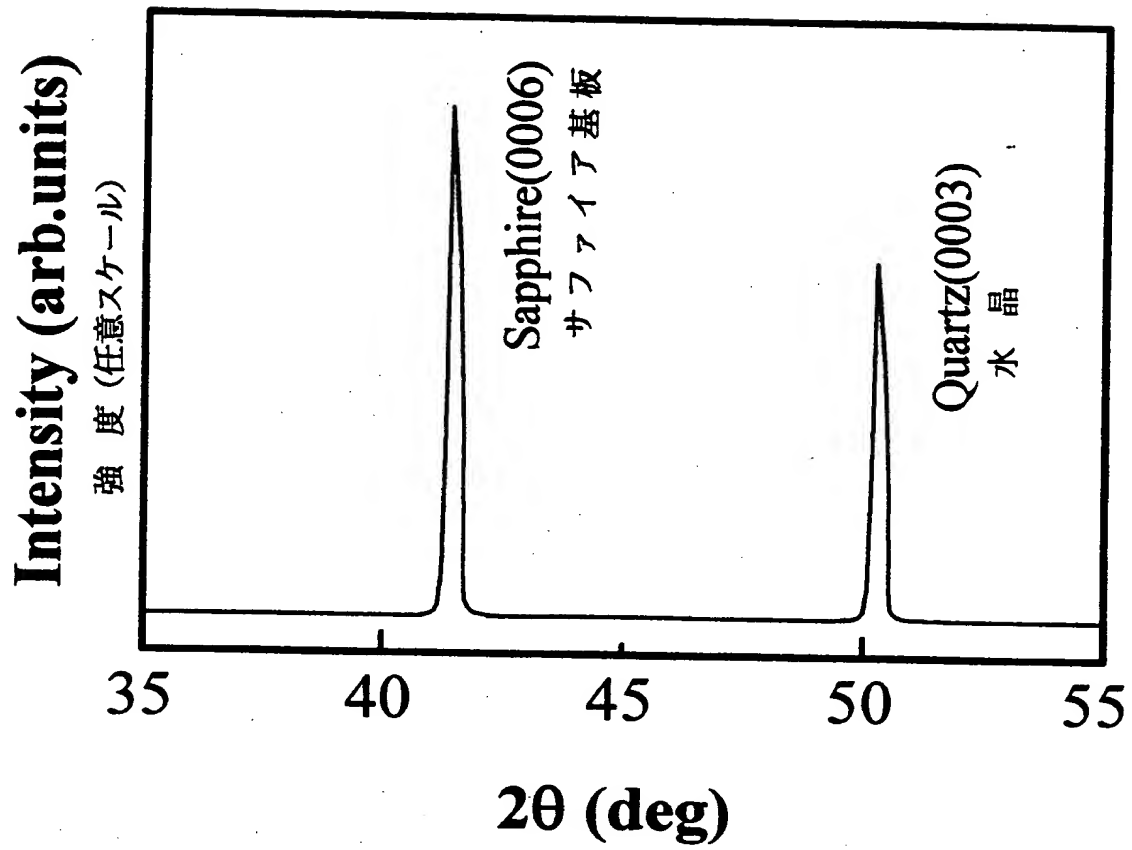
- 1 反応装置
- 2 原料供給部
- 3 成長部
- 4 気化器 (バブラー)
- 5 基板
- 6 ロッド
- 7 炉

【書類名】 図面

【図 1】

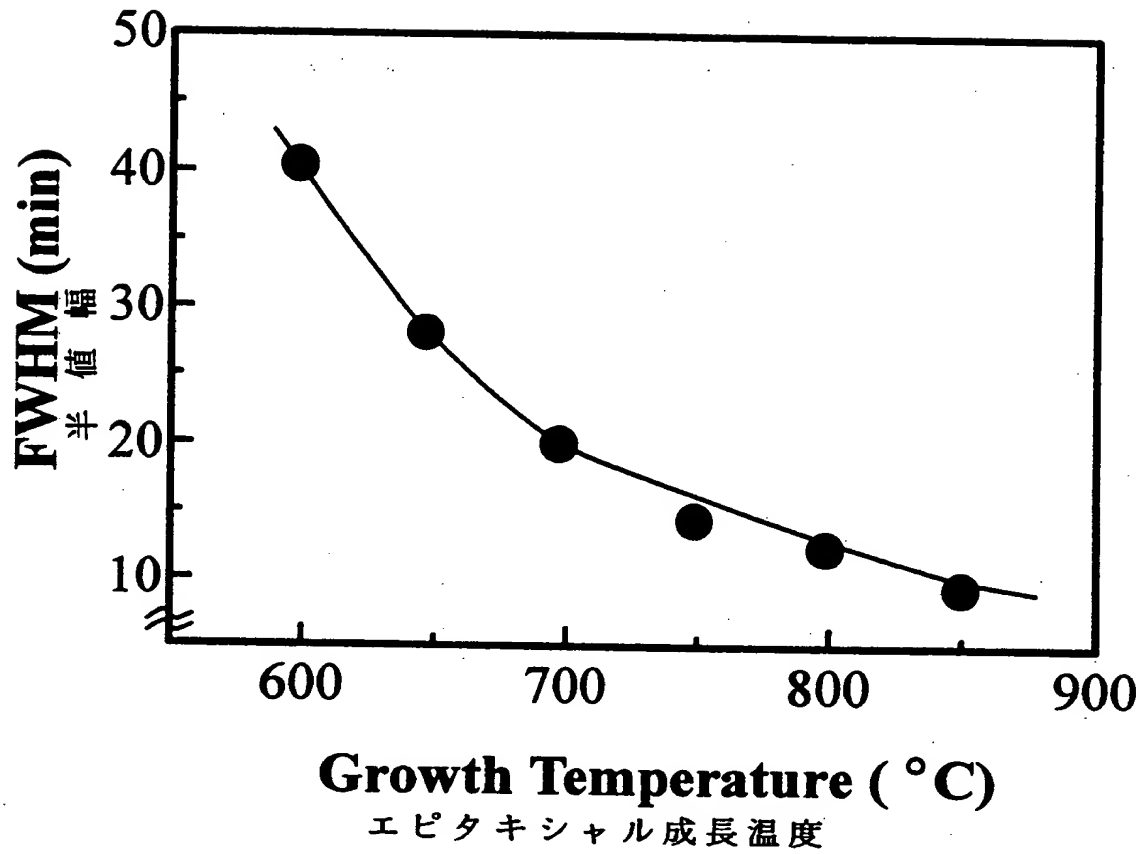


【図 2】

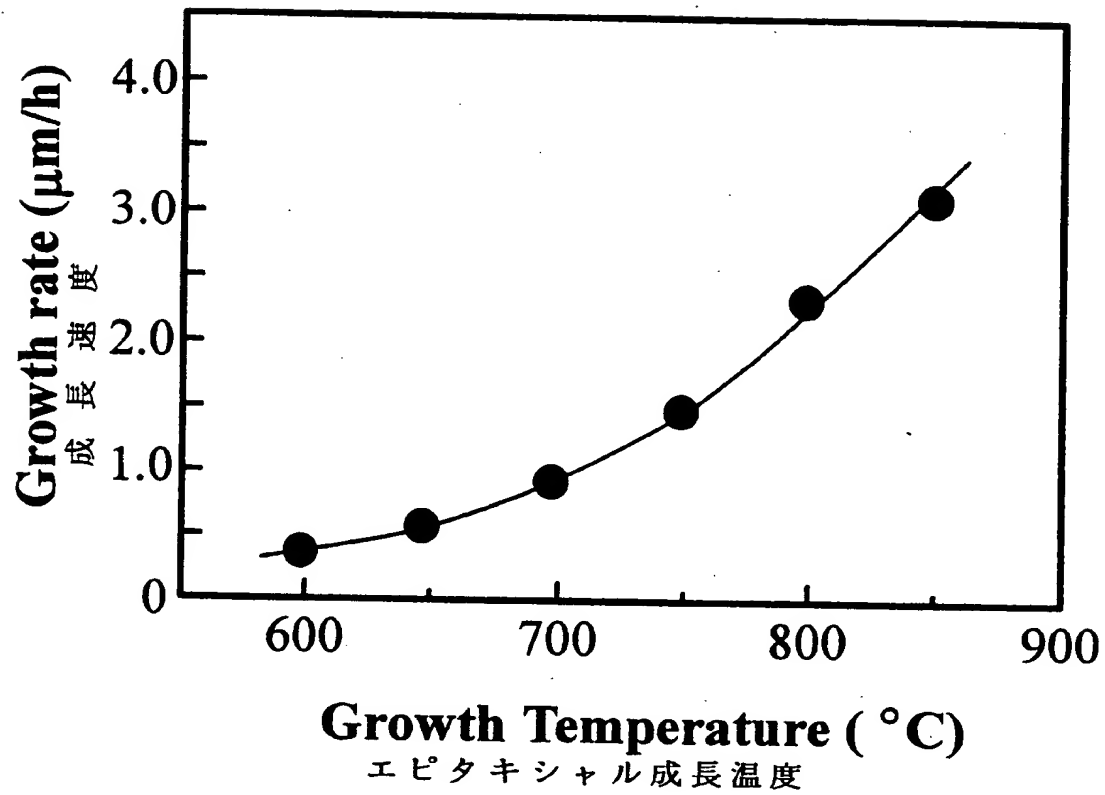




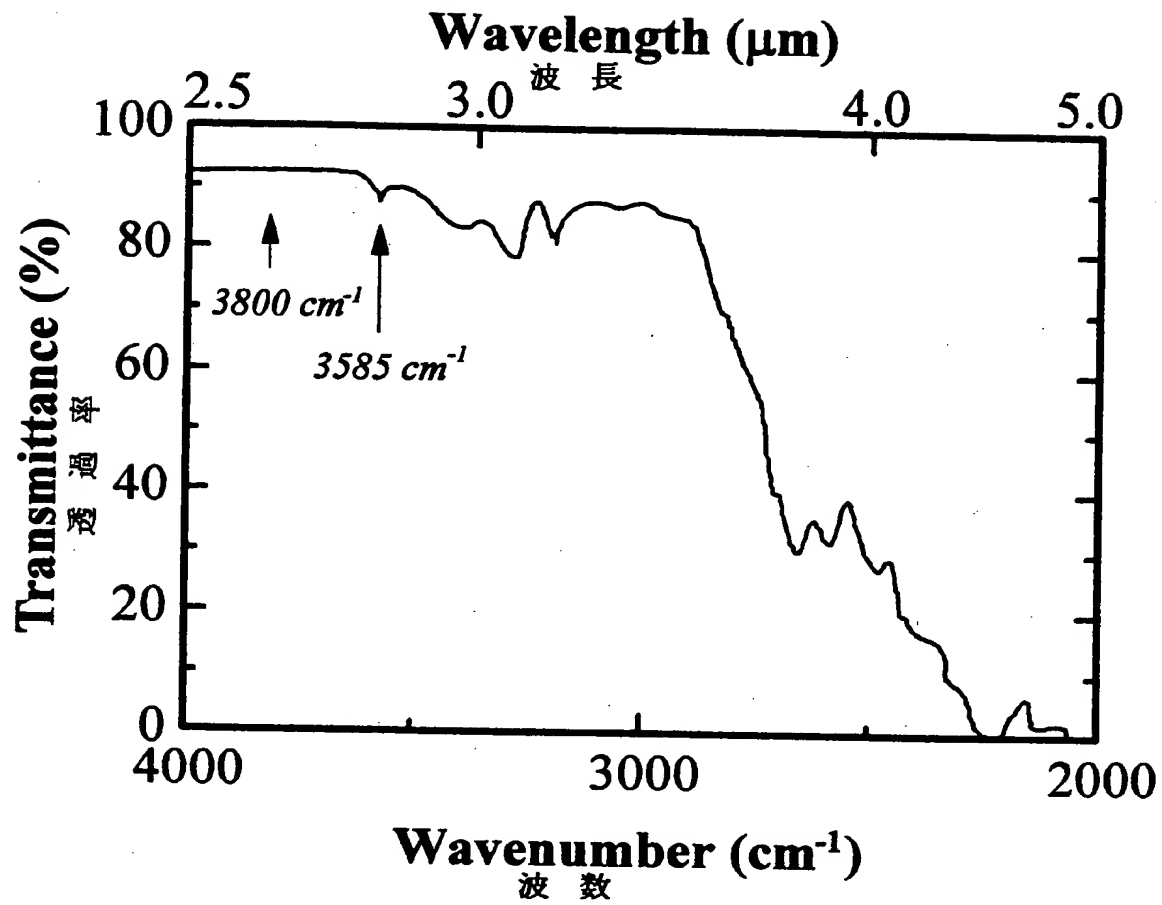
【図 3】



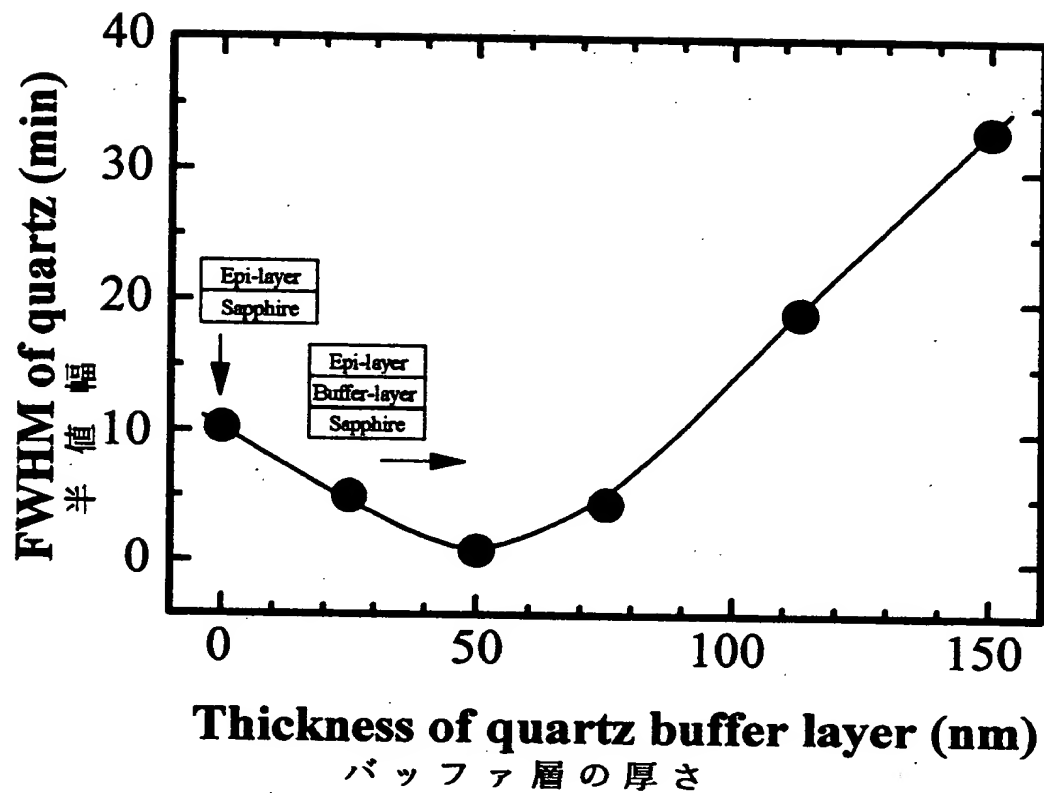
【図4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水晶単結晶薄膜およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の水晶エピタキシャル薄膜の製造方法は、大気圧下において、桂素源として珪素のアルコキシドを気化し、反応促進剤である塩化水素とともに基板上に導入する工程と、珪酸エチルと酸素を反応させて基板上に水晶を堆積させる工程を含むものである。前記薄膜は結晶性、光学特性の優れた単結晶水晶薄膜である。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592081117]

1. 変更年月日 1992年 3月18日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都杉並区西荻北5-19-11  
氏 名 株式会社ヒューモラボラトリー